

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-352619  
(43)Date of publication of application : 24.12.1999

---

(51)Int.Cl. G03C 1/035  
G03C 1/09

---

(21)Application number : 10-170547 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 04.06.1998 (72)Inventor : ANDO HIROAKI

---

## (54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION, ITS PRODUCTION AND PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silver halide photographic emulsion having high sensitive and low in fogging and a producing method of the silver halide photographic emulsion.

**SOLUTION:** The silver halide photographic emulsion is prepared by introducing a process for providing a region different in halide composition on the surface of the silver halide particles in the interval from the start to the finish of the addition of a chemical sensitizer and/or a process for adding the chemical sensitizing controlling agent with respect to a silver halide emulsion having a chemical sensitive nucleus on silver halide particles. The silver halide emulsion is high in sensitivity and low in fogging and then, the silver halide photographic emulsion having high sensitivity and low in fogging is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-352619

(43) 公開日 平成11年(1999)12月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 C 1/035

識別記号

F I  
G 0 3 C 1/035

Z  
G  
H

1/09

1/09

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平10-170547

(22) 出願日 平成10年(1998) 6月4日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 安藤 浩明

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 岩間 芳雄

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びその製造方法並びに写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高感度かつ低カブリであるハロゲン化銀写真乳  
剤、ハロゲン化銀写真乳剤の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ハロゲン化銀粒子上に化学増感核を有して  
いるハロゲン化銀乳剤において、化学増感剤の添加開始  
から終了までの間に、ハロゲン化銀粒子表面に、ハライ  
ド組成が異なる領域を設ける工程及び／または化学増感  
制御剤添加の工程が導入されていることを特徴とするハ  
ロゲン化銀写真乳剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲン化銀粒子上に化学増感核を有しているハロゲン化銀乳剤において、化学増感剤の添加開始から終了までの間に、ハロゲン化銀粒子表面に、ハライド組成が異なる領域を設ける工程及び／または化学増感制御剤添加の工程が導入されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】ハロゲン化銀粒子が、主として(111)面を有する平板粒子であることを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】化学増感核が、カルコゲナイト化合物を含有することを特徴とする請求項1または2に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】ハロゲン化銀粒子上に化学増感核を形成するハロゲン化銀乳剤の製造方法において、化学増感剤の添加開始から終了までの間に、ハロゲン化銀粒子表面にハライド組成が異なる領域を設ける工程及び／または化学増感制御剤添加の工程を行うことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項5】ハロゲン化銀粒子が主として(111)面を有する平板粒子であることを特徴とする請求項4に記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項6】形成される化学増感核がカルコゲナイト化合物を含有する化学増感核であることを特徴とする請求項4または5に記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項7】請求項1～3のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する乳剤層が設けられていることを特徴とする写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な化学増感法で増感されたハロゲン化銀写真乳剤、ハロゲン化銀写真乳剤層を設けたハロゲン化銀写真感光材料及びハロゲン化銀写真乳剤の製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の背景】近年、写真用ハロゲン化銀乳剤に対する高性能化の要請はますます厳しく、高感度、優れた粒状性、高鮮鋭性、低いカブリ濃度及び十分高い光学濃度等の写真性能に対して益々高水準の要求がなされている。これらの一見異なると思われる要求も、低カブリで高感度のハロゲン化銀乳剤の製造技術により解決される場合が殆どであり、このような低カブリで高感度のハロゲン化銀乳剤の開発は当業界の最大の課題である。

【0003】高感度化を達成するためには、ハロゲン化銀結晶の感光過程で、非効率をもたらす点を軽減させ、量子効率を向上させることである。従来、この量子効率を向上させるために、光電子を捕獲する感光中心として機能する硫化銀、硫化金、セレン化銀、その他の銀カルコゲナイトまたはこれらの混合物からなる化学増感核を

ハロゲン化銀結晶表面ないし内部に形成付与せしめることが行われている。これらは一般に、硫黄増感、金硫黄増感、セレン増感等として知られている。

【0004】しかしながら、従来の化学増感方法で電子捕獲効率のよい化学増感核を形成せしめようとしても、潜像形成効率、即ち、感度に限界があることが知られている。

【0005】更なる高感度、低カブリを達成する手段として、化学増感工程において、いわゆる化学増感制御剤を存在せしめ、化学増感核形成過程をコントロールする技術が提案されている。これら技術は、例えば、特開昭58-126526号公報、米国特許第2,131,038号明細書、同第3,411,914号明細書、同第3,554,757号明細書及びダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(1966)、第138頁～第143頁などに記載されている。

【0006】また、ハロゲン化銀粒子上に形成される化学増感核の位置をコントロールすることにより感光効率を向上させることを目的とした種々の方法が、特開昭61-93447号公報、特開昭64-40938号公報、特開昭64-62631号公報、特開昭64-74540号公報、特開平1-201651号公報、特開平2-298935号公報などに開示されている。また、特開平1-158425号公報には、(100)面と(111)面を有する粒子において、(100)面と(111)面上の化学増感核の核数比をコントロールすることにより感光効率の向上が達成されると述べられている。

【0007】しかしながら、我々の検討の結果、最近の高感度化の要望のレベルは、これらの改良策では十分に達成出来ないことがわかった。即ち、化学増感核の位置あるいは数をコントロールするというこれらの技術においては、基本的にはハロゲン化銀粒子上での化学増感剤の反応面積を制限するということがその達成方法であり、その結果、比較的狭い領域で反応させることになり化学増感反応過程の制御が難しく、十分に感度を高めようとするとカブリが増加しやすいという欠点がある。更に、低照度不軌の増大を伴うなど撮影用写真感材の性能を満足するには十分ではない。

【0008】一方、特開平3-198042号公報には、2つの性質の異なるカルコゲナイトを含有する化学増感核を粒子表面に共存させたこと特徴とするハロゲン化銀乳剤が開示されている。該技術は、該公報の記載からすると、1つの化学増感核がハロゲン化銀粒子の内部感度を優先的に増加させるものである。

【0009】特開平5-127290号公報には、増感核サイズ分布の異なる感光核群を粒子表面に設けることで、上記の問題点を解決することが記載されている。該技術における感光核サイズ分布のコントロールは、後述するような化学増感制御剤を用いたり、異なる増感剤を

3  
法。

(7) 上記(1)～(3)のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する乳剤層が設けられていることを特徴とする写真感光材料。

[0015] 本発明において、化学増感剤の添加開始から終了までの間とは、化学増感剤の添加を始めてから添加を終了するまでの期間をいい、化学増感剤を連続的に添加する場合にあっては、化学増感剤を添加している間をいい、同一または異なる種類の化学増感剤を2以上の回に分けて添加する場合にあっては、最初の化学増感剤の添加を開始してから最後の化学増感剤の添加が終了するまでをいう。この場合、化学増感剤を添加していない期間も存在するが、これら期間も化学増感剤の添加開始から終了までの間に含まれる。本発明において、ハライド組成が異なる領域の形成、化学増感制御剤の添加は、上記化学増感剤の添加開始から終了までの間であれば、化学増感剤の添加中に行っても、また、化学増感剤の添加を休止している間に行ってもよい。

[0016] また、ハロゲン化銀粒子表面に、ハライド組成の異なる領域を設けるとは、ハロゲン化銀粒子表面に、該表面とは異なるハライド組成を有するハロゲン化銀を設けることであって、具体的には、表面にA g B r Iを有する粒子に対して、もとのA g B r I組成の一部は表面に残したままで、更にI含有率の異なるA g B r I部あるいはA g B r部を粒子表面の一部になるように設ける、表面がA g B r I C 1の粒子に対して、A g B r C 1を一部の粒子表面に設けることを例として挙げることができる。

[0017] 本発明においては、表面がA g B r Iである粒子に、A g B r I C 1部あるいはA g B r C 1部を導入することが好ましい。それは、C 1含有部を設けると、乳剤中あるいは粒子表面で反応する増感剤の反応速度、生成した銀カルコゲナイトの凝集速度が顕著に変化させられるからである。

[0018] 本発明で用いられるハロゲン化銀粒子の形状は、平板粒子が好ましい。平板状粒子は、正6面体、あるいは8面体と比較して、単位体積あたりの表面積が大きく、増感色素を多量に吸着させることが可能であり、増感に適しているからである。特に、(111)平板については研究が盛んであり、(111)平板ハロゲン化銀粒子表面にハライド組成の異なる領域を設けるには、例えば、特開平3-121445号公報、特開平8-254778号公報に示されているような、環状バンドを設ける手法、特開平9-319017号公報に示されているように、頂点付近にC 1含有部を設ける手法などが利用できる。また、米国特許第4,435,501号明細書に記載されているように、エピタキシャル操作で銀を付着させる操作も利用できる。

[0019] 本発明において、ハロゲン化銀粒子表面にハライド組成の異なる領域が設けられたか否かは、以下

用いて行うものであり、増感剤の添加開始から終了までの間に、ハロゲン化銀粒子表面に、ハライド組成の異なる領域を設けたり、増感色素のような化学増感制御剤を特定のタイミングで添加したりして、増感環境を積極的にコントロールすることには触れられていない。

[0010] 特開平3-121445号公報では、粒子表面のハロゲン組成を予め制御しておき、化学増感核の形成サイトを最適化する技術を公開している。しかし、化学増感剤が複数種にわたり、化学増感の最適化に対する要望が厳しくなる現状では、予めハロゲン組成を制御するだけでは、化学増感処方のバリエーションを増やし、更なる感度上昇を目指すには不十分であった。

[0011]

【発明の目的】本発明の第1の目的は、高感度かつ低カブリであるハロゲン化銀写真乳剤を提供することにある。

[0012] 本発明の第2の目的は、高感度かつ低カブリであるハロゲン化銀写真乳剤の製造方法を提供することにある。

[0013] 本発明の第3の目的は、高感度かつ低カブリであるハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

[0014]

【発明の構成】本発明者は鋭意研究の結果、本発明の上記目的が、下記構成により達成されることを見いだした。

(1) ハロゲン化銀粒子上に化学増感核を有しているハロゲン化銀乳剤において、化学増感剤の添加開始から終了までの間に、ハロゲン化銀粒子表面に、ハライド組成が異なる領域を設ける工程及び/または化学増感制御剤添加の工程が導入されていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(2) ハロゲン化銀粒子が、主として(111)面を有する平板粒子であることを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(3) 化学増感核が、カルコゲナイト化合物を含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

(4) ハロゲン化銀粒子上に化学増感核を形成するハロゲン化銀乳剤の製造方法において、化学増感剤の添加開始から終了までの間に、ハロゲン化銀粒子表面にハライド組成が異なる領域を設ける工程及び/または化学増感制御剤添加の工程を行うことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

(5) ハロゲン化銀粒子が主として(111)面を有する平板粒子であることを特徴とする上記(4)に記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

(6) 形成される化学増感核がカルコゲナイト化合物を含有する化学増感核であることを特徴とする上記(4)または(5)に記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方

5  
の手法で確認することができる。

1. 低温で元素分析装置を有する透過型電子顕微鏡を用いて観察する。

2. 化学増感中、粒子表面にハライド組成の異なる領域を設けた後、表面感度を測定する。

【0020】化学増感剤の一部が添加された後に、銀及びハライドの添加により、ハライド組成の異なる領域を設けた時、もし粒子表面が添加した銀ハライドにより全体が被覆されていなければ、表面感度の上昇が保持される。

3. 低温発光顕微鏡を用いて観察する。

【0021】ジャーナル オブ イメージング サイエンス、32、p 160 (1988) に記載されているように、低温下で発光を観察すると、ハライド組成の異なる部分を同定できる場合がある。

【0022】以上の手法が全てではないが、必要であればこれらの手法の組み合わせにより、ハライド組成の異なる領域が設けられたかどうか判定することができる。

【0023】ハライド組成の異なる領域の大きさは、粒子投影面積の50%以下が好ましく、さらに好ましくは20%以下である。要は、最初に添加された増感剤がもとの粒子面上で反応し、その後に添加された増感剤が反応する時、新たに設けられたハライド組成の異なる領域上で反応するように化学増感を行い、両方が同時に粒子表面に存在できるようにするのである。

【0024】一方、化学増感制御剤の添加では、最初に添加された増感剤がもとの粒子面上で反応し、化学増感制御剤がそれを被覆した後、化学増感制御剤が吸着していない領域で新たに加えられた増感剤が反応する。そのため化学増感制御剤の添加量は、飽和吸着量に対する量比で50%以上添加されることが好ましい。

【0025】本発明において、化学増感剤としては、金化合物、カルコゲン含有化合物等種々の化学増感剤を用いることができ、特に制限されるものではない。

【0026】本発明において用いられるカルコゲン含有化合物には、硫黄増感剤、セレン増感剤、テルル増感剤などがあるが、写真用として用いるには硫黄増感剤、セレン増感剤が好ましい。

【0027】硫黄増感剤としては、公知のものを用いることができる。例えば、チオ硫酸塩、アリルチオカルバミド、チオ尿素、アリルイソチオシアナート、シスチン、ローダニンなどが挙げられる。その他、米国特許第1,574,944号明細書、同第2,410,689号明細書、同第2,278,947号明細書、同第2,728,668号明細書、同第3,501,313号明細書、同第3,656,955号明細書、西独出願公開(O.L.S.)第1,422,869号公報、特開昭56-24937号公報、同55-45016号公報等に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。

【0028】セレン増感剤としては、アリルイソセレノ

シアナートの如き脂肪族イソセレノシアナート類、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類及びそのエステル類、セレノホスフェート類、ジエチルセレナイト、ジエチルジセレナイト等のセレナイト類などを用いることができ、それらの具体例は、米国特許第1,574,944号明細書、同第1,602,592号明細書、同第1,623,499号明細書等に記載されている。

【0029】カルコゲン増感剤の添加量としては、ハログン化銀乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量であればよく、この適量は化学熟成時のpH、温度、ハログン化銀粒子サイズ、形状など種々の条件の下で変動するが、ハログン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モル～ $10^{-3}$ モルが好ましい。

【0030】本発明のハログン化銀乳剤には、金増感を併用することが好ましい。金増感を併用する場合には、平均サイズの大きい化学増感核中に金イオンまたは金原子が含有されることが好ましい。

【0031】本発明において、金増感剤としては、金の価数が+1価でも+3価でもよく、多種の金化合物が用いられる。代表的な例としては、塩化金酸類、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ビリジルトリクロロゴールド、金ジメチルローダニン錯体等が挙げられる。

【0032】金増感剤の添加量は、種々の条件により異なるが、目安としてはハログン化銀1モル当たり約 $10^{-7}$ ～ $10^{-1}$ モルまでの範囲が好ましい。金増感剤の添加時期は、カルコゲナイト化合物と同時でも、カルコゲナイト増感工程の前、途中あるいは終了後でもよい。

【0033】本発明における化学増感には他の貴金属、例えば、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムのような金属塩あるいはそれらの錯塩による増感法も併用できる。更に、金ゼラチナートより金を離脱させ、かつ、ハログン化銀粒子への金イオン吸着を促進する化合物として、Rh、Pd、Ir、Pt等の錯体を用いることが効果的である。

【0034】具体的化合物としては、 $(NH_4)_2(PtCl_6)$ 、 $(NH_4)_2( PdCl_4 )$ 、K<sub>3</sub>(IrBr<sub>6</sub>)、 $(NH_4)_2(RhCl_6) \cdot 12H_2O$ 等が挙げられるが、特に好ましいのは、テトラクロロパラジウム(II)酸アンモニウムである。添加量は、金増感剤に対し化学量論比(モル比)で10～100倍の範囲が好ましい。

【0035】添加時期は、化学増感処理の開始時、進行中、終了後の何れの工程でもよいが、好ましくは化学増感処理進行中であり、特に好ましくは金増感剤の添加と同時あるいはその前後である。

【0036】本発明において化学熟成は、ハログン化銀

溶剤の存在下に行なってもよい。また、化学増感助剤（化学増感改質剤）の存在下に行なうこともできる。  
【0037】ハロゲン化銀溶剤とは、チオシアノ酸塩（例えば、チオシアノ酸カリウム、チオシアノ酸アンモニウム等）、チオエーテル化合物、(a) 例えば、米国特許第3,021,215号明細書、同第4,276,374号明細書等に記載の化合物）チオン化合物、(b) 例えば、特公昭59-11892号公報、同60-11341号公報、米国特許第4,221,863号明細書等に記載の化合物等が挙げられる。

【0038】本発明において、ハライド組成が異なる領域を設ける工程について、さらに具体的に例を挙げて説明する。

【0039】例えば、(111)主面を有するAgBrI平板粒子の主面上にAg<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）からなる化学増感核を設け、頂点付近にAg<sub>2</sub>Seからなる化学増感核を設ける場合を考える。頂点付近にAg<sub>2</sub>Seを設けてから主面上にAg<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）を設けることも可能であるが、ここでは、Ag<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）を設けてからAg<sub>2</sub>Seを設ける手段を説明する。まず、Ag<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）を形成するのに必要な硫黄増感剤及び金増感剤を添加し、主平面上に多くのAg<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）を形成する。この時点では、ハロゲン組成の異なる領域は設けられておらず、化学増感制御剤の添加も行われていないので、粒子主平面上に最大限のAg<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）を形成できる。主面上に小さなAg<sub>2</sub>Sを多く設けるためには、例えば、チオ硫酸ナトリウムを用いることができ、金増感剤としては、例えば、塩化金酸を用いることができる。特に、金増感剤を硫黄増感剤に対して多く（モル比で1:1以上）添加しておくと、Ag<sub>2</sub>Sの過凝集を抑制でき好ましい。過凝集防止のためにはテトラアザインデンのような化合物を少量添加することも有効である。

【0040】所望のAg<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）を設けた後、引き続き、セレン増感剤として、トリフェニルホスフィンセレノイドを用い、セレン増感を行ふと、Ag<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）の凝集が抑えられないので、Ag<sub>2</sub>Se増感核が形成できた時には、Ag<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）が過凝集を起こしてしまうのである。そこで、Ag<sub>2</sub>Sを（あるいはAgAuS）形成後、ハロゲン化銀粒子表面にAgBrClからなる領域を頂点付近に設けておくと、頂点付近でのセレン増感剤の反応が大きく促進され、Ag<sub>2</sub>S（あるいはAgAuS）の望ましい状態を維持したまま、所望のAg<sub>2</sub>Se核を形成できる。

【0041】ハライド組成が異なる領域は、セレン増感核の形成サイトが好ましいが、それ以外の場所でもよい。増感剤の化学構造により粒子表面での反応サイトを頂点付近にコントロールできる場合があるのに加え、セ

レン増感核形成サイトでなくても反応に必要な銀イオン供給サイトにはなりうるからである。セレン増感剤添加前に、化学増感助剤を添加しておけば、小サイズの化学増感核の状態をよりよく保持でき好ましい。この場合の化学増感助剤は、増感色素であると分光増感も同時に可能となり好ましいが、化学増感核の最適サイズ分布を実現するためには、増感色素である必要はない。

【0042】本発明において用いられる化学増感制御剤について説明する。

- 10 【0043】化学増感制御剤は、例えば、ハロゲン化銀粒子表面に吸着しうる含窒素複素環化合物であり、リサーチ・ディスクロージャー誌第307巻866頁～869頁（1989年）に記載されている。より具体的には、含窒素複素環化合物の含窒素複素環としては、例えば、ピラゾール環、ピリミジン環、1,2,4-トリアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,3-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,2,5-チアジアゾール環、1,2,3-テトラゾール環、ピリダジン環、1,2,3-トリアジン環、1,2,4-トリアジン環、1,3,5-トリアジン環、ベンゾトリアゾール環、ベンツイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾセレナゾール環、ナフトチアゾール環、ナフトイミダゾール環、ローダニン環、チオヒダントイン環、オキサゾール環、チアゾール環、オキサジアゾール環、セレナジアゾール環、ナフトオキサゾール環、オキサゾリジンジオン環、トリアゾロトリアゾール環、アザインデン環、（例えば、ジアザインデン環、トリアザインデン環、テトラザインデン環、ベンタザインデン環）、フタラジン環、インダゾール環などを挙げることができる。

- 20 【0044】含窒素複素環化合物の中でも好ましいのは、アザインデン環を有する化合物であり、置換基としてヒドロキシ基を有するアザインデン化合物、特に、ヒドロキシテトラアザインデン化合物等が好ましい。複素環には、ヒドロキシ基以外の置換基を有してもよい。これら置換基としては、例えば、アルキル基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシアミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アシリアルアミノ基、シアノ基、メルカブト基等が挙げられる。

- 30 【0045】以下に、本発明で化学増感制御剤として用いられる含窒素複素環化合物の具体例を列記するが、これらに限定されるものではない。

1. 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン
2. 4-ヒドロキシ-6-t-ブチル-1,3,3a,7-テトラザインデン
3. 4-ヒドロキシ-6-フェニル-1,3,3a,7-テトラザインデン

4. 4-ヒドロキシ-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン
5. 4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン
6. 2-メチルチオ-4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン
7. 4-ヒドロキシ-5-プロモ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン
8. 4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 2, 3a, 7-テトラザインデン
9. 4-ヒドロキシ-6-エチル-1, 2, 3a, 7-テトラザインデン
10. 2, 4-ジヒドロキシ-6-フェニル-1, 3a, 7-トリアザインデン
11. 4-ヒドロキシ-6-フェニル-1, 2, 3, 3a, 7-ペンタザインデン
12. アデニン
13. グアニン
14. ベンゾトリアゾール
15. 5-メチルベンゾトリアゾール
16. 5-ニトロ-ベンゾイミダゾール
17. 5-(m-シアノフェニル)テトラゾール
18. 1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール
19. 1-(m-スルホフェニル)-5-メルカブトテトラゾール
20. 1-(3, 5-ジカルボキシフェニル)-5-メルカブトテトラゾール
21. 1-エチル-5-メルカブトテトラゾール
22. 1-メチル-2-メルカブト-1, 3, 5-トリアゾール
23. 1-フェニル-2-メルカブトイミダゾール
24. 2-メルカブト-5-スルホベンゾチアゾール
25. 2-メルカブト-5-メチルベンゾイミダゾール
26. 1-メルカブト-3-メチルチオチアジアゾール
27. 2-エチル-3-メチル-β-ナフトチアゾリウム-トルエンスルホネット

これら化学増感制御剤の添加量は、有効量であればよいが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-3}$ モル～ $10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-4}$ モル～ $3 \times 10^{-2}$ モル、より好ましくは $2 \times 10^{-1}$ モル～ $10^{-1}$ モルである。

【0046】本発明では、化学増感制御剤として増感色素を用いることもできる。これら増感色素としては、例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素等が挙げられる。特に有用な色素として、シアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素を挙げることができる。

【0047】これらの色素類には、塩基性異節環核として、シアニン色素類に通常利用される核、即ち、ピロリ

- ン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；これらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレン核、ベンズインドレン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンズセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核などを適用することができる。
- 10 これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。  
【0048】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素には、ケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核等の5～6員異節環核を適用することができる。
- 20 【0049】これら増感色素としては、例えば、リサーチ・ディスクロージャー17643、第23頁IV項(1978年12月)に記載された化合物または引用された文献に記載された化合物を用いることができる。より具体的には、以下の化合物を用いることができる。  
【0050】5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジエチルチアシアニン臭化物、5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジ(4-スルホブチル)-チアシアニンNa塩、5-メトキシ4, 5-ベンゾ-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアシアニンNa塩、5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジエチルセレナシアニン沃化物、5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンビリジニウム塩、アンヒドロ-30 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3-(4-スルホブチル)-3'-エチル水酸化物、1, 1-ジエチル-2, 2'-シアニン臭化物、1, 1-ジベンチル-2, 2'-シアニン過塩素酸、9-メチル-3, 3'-ジ(4-スルホブチル)-チアカルボシアニンビリジニウム塩、5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ(2-スルホエチル)-オキサカルボシアニンNa塩、5-クロロ-5'-フェニル-9-エチル-3-(3-スルホプロピル)-3'-(2-スルホエチル)オキサカルボシアニンNa塩、5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンNa塩、5, 5'-ジクロロ-6, 6'-ジクロロ-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)イミダカルボシアニンNa塩、5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンNa塩これら色素は、例えば、ハロゲン化銀1モル当たり、 $4 \times 10^{-6}$ ～ $8 \times 10^{-5}$ モルで用いることができるが、ハロゲン化銀粒子サイズが $0.2 \sim 1.2 \mu\text{m}$ の場合は、 $5 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-4}$ モルがより有効である。
- 40 50 【0051】本発明においては還元増感を併用すること

が好ましい。還元増感に用いる還元剤には特に制限はないが、塩化第1錫、二酸化チオ尿素、アスコルビン酸及びその誘導体、ヒドラジン誘導体、ポリアミン等が挙げられる。還元増感を行う時期は、ハロゲン化銀粒子の成長の途中段階で行うことが好ましい。

【0052】次に、本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子について説明する。

【0053】本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子としては、臭化銀、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀あるいは塩沃臭化銀などの任意のハロゲン組成のものでよく、P.Glafkides著、Chimie et Physique Photographic (Paul Montel社刊 1967年) ; G.F.Duffin著、Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press社刊 1966年) ; V.L.Zelikman等共著、Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press社刊 1964年) などに記載された方法を用いて調整することができる。

【0054】粒子形成法は、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いててもよい。また、粒子を銀イオン過剰のもとにおいて形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。

【0055】同時混合法の一つの形式であるハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。また、特願昭63-224002号明細書に記載されている沃化銀微粒子で沃素イオンを供給する乳剤製造方法や、特開平1-183417号公報に記載されるような沃臭化銀微粒子をオストワイルド熱成によって成長させる方法を用いてもよい。

【0056】本発明のハロゲン化銀乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子は、立方体、8面体、14面体のような規則的な形状でもよく、また、球状などのように変則的な結晶形を持つもの、双晶面を持つものあるいはそれらの複合形でもよい。また、ハロゲン化銀結晶の構造は、実質的に組成が均一な構造でも、コア/シェル型の2重構造でも多重の層構造でもよい。好ましくは、粒子表面層のハロゲン組成のハロゲン化銀の価電子帯-伝導帯間のバンドギャップよりも小さいバンドギャップエネルギーのハロゲン化銀相を粒子内部に有する粒子である。

【0057】また、本発明の増感法は、平板状ハロゲン化銀粒子の増感にも適用できる。平板状ハロゲン化銀粒子が平板状の双晶である場合、粒子の投影面積同等円換算直径と粒子厚みの比(アスペクト比)が1~20のものが投影面積の60%以上あることが好ましい。アスペクト比は更に、1.2以上8.0未満が好ましく、特に、1.5以上、5未満が好ましい。

【0058】本発明のハロゲン化銀乳剤中に含まれるハロゲン化銀粒子は、母体となるハロゲン化銀粒子にエビ

タキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また、例えば、チオシアニ酸銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

【0059】本発明のハロゲン化銀粒子は、転位線を有することが望ましい。平板粒子の転位線の数については、5本以上の転位線を含む粒子が乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上あることが好ましいが、80%以上あることが更に好ましい。また、転位線の数は10本以上であることが更に好ましい。

【0060】特に平板粒子である場合で、粒子内部とフリンジ部に転位線が存在する場合には、粒子内部に5本以上の転位線が存在することが好ましく、フリンジ部と粒子内部と共に5本以上存在することが更に好ましい。

【0061】転位線の導入方法については特に限定はないが、転位線の導入は、転位を導入したい位置で沃化カリウムのような沃素イオン水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、沃化銀微粒子を添加する方法、沃素イオン溶液のみを添加する方法、特開平6-

20 111781号公報に記載されるような沃化物イオン放出剤を用いる方法等で行うことができる。これらの中で、沃素イオン水溶液と水溶性銀塩溶液をダブルジェットで添加する方法、沃化銀微粒子を添加する方法、沃化物イオン放出剤を用いる方法が好ましく、沃化銀微粒子を用いる方法が更に好ましい。沃素イオン水溶液としては沃化アルカリ水溶液が好ましく、水溶性銀塩水溶液としては硝酸銀溶液が好ましい。

【0062】平板粒子の転位線は、例えばJ.F.Hamilton, Phot.Sci.Eng., 11, 57, (1967) やT.Shiozawa, J.Soc.Phot.Sci.Japan, 35, 213, (1972) に記載

の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25 μmの厚さの粒子に対して200 kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置及び数を求めることができる。

【0063】また、ハロゲン化銀粒子形成または物理熱成の過程において、ドーピングのため、硫黄、セレン及びテルルなどのカルコゲン化合物や、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などの金属塩または金属錯体を共存させてもよく、本発明の乳剤においては、鉄塩または鉄錯塩または、鉛塩を共存させることが特に好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤は、

単分散性のハロゲン化銀乳剤であることが好ましい。

【0064】本発明において、単分散性のハロゲン化銀乳剤とは、(粒径標準偏差/平均粒径) × 100 = 分布の広さ(%)によって定義した分布の広さでいうと、分布の広さが20%以下のものであり、さらに好ましくは、15%以下である。ここで粒径測定方法は、粒子の投影像を同面積の円像に換算した時の直径である。粒径は、例えば、粒子を電子顕微鏡で1万から5万倍に拡大して投影し、そのプリント上の粒子直径または投影時の面積を測定することで得られる。

【0065】平均粒径 =  $\Sigma d_i n_i / \Sigma n_i$

本発明のハロゲン化銀乳剤の平均粒径は、0.1 μm～10.0 μmあることが好ましく、更に好ましくは0.2 μm～5.0 μm、特に好ましくは0.3 μm～3.0 μmである。単分散性の正常晶乳剤は、例えば、特開昭59-177535号公報、同60-138538号公報、同59-52238号公報、同60-143331号公報、同60-35726号公報、同60-258536号公報及び同61-14636号公報に開示された方法を参考にすることによって製造することができる。

【0066】単分散性の双晶乳剤は、例えば、特開昭61-14636号公報に開示された球型種乳剤を成長させることを参考にすることによって得ることができる。

【0067】本発明のハロゲン化銀粒子のハロゲン組成構造は、例えば、ハロゲン化銀粒子中の沃化銀含有率が内部(コア部)で高く、表層(シェル部)で低い組成構造でも、また逆に、内部に比べ最表層の沃化銀含有率が高い組成構造でもよく、ハロゲン化銀写真感光材料の使用目的によって選択することが好ましい。

【0068】前者の具体例は、特公昭43-13162号公報、特開昭57-154232号公報、同59-177535号公報、同60-138538号公報、同60-143331号公報、同61-88253号公報及び同61-112142号公報等に開示されている。一方、後者の具体例は、特開昭63-106745号公報、特開平1-183646号公報、同1-284848号公報、同1-279237号公報、同2-12142号公報及び同1-273033号公報等に開示されている。

【0069】粒子形成中に用いるゼラチンあるいはゼラチン状バインダーは、単分散性の優れた乳剤を得るために、以下のように使い分けることが好ましい。平板状粒子の核形成を天然メチオニン含量を減少させる処理をされていないゼラチンあるいはゼラチン状バインダーを用いて行う一方、存在するゼラチンあるいはゼラチン状バインダー及び後で導入したゼラチンあるいはゼラチン状バインダーのメチオニン分を実質的に除去した後に粒子成長を行う。これを達成するのに都合のよい手法は、核形成後で成長が進行する前にメチオニン酸化剤を導入す

ることである。

【0070】ゼラチンあるいはゼラチン状バインダーのメチオニンを酸化するための従来の手法のいずれをも用いることができる。米国特許第4,713,320号明細書(Maskasky)（以下、「Maskasky-III」と称する）には、酸化によりメチオニン量を、ゼラチン1グラム当たり30μモル未満、好ましくは、強力な酸化剤を用いることにより12μモル未満に減少させることを教示している。事実、Maskasky-IIIが用いる酸化剤処理により、メチオニンが検出限界未満にまで減少する。ゼラチンあるいはゼラチン状バインダー中のメチオニンを酸化するために用いられる薬剤としては、例えば、NaOCl、クロラミン、過硫酸カリウム、過酸化水素及び過酸化物放出化合物並びにオゾンが挙げられる。また、米国特許第4,942,120号明細書(King等)には、ゼラチンあるいはゼラチン状バインダーのメチオニン成分をアルキル化剤で酸化することが教示されており、ヨーロッパ特許出願第0434012号明細書(Takada等)には、次式のうちの一つで表されるチオスルホネートの存在下で沈殿を行うことを開示しており、これらを用いることもできる。

【0071】(I) R-SO<sub>2</sub>S-M

(II) R-SO<sub>2</sub>S-R<sub>1</sub>

(III) R-SO<sub>2</sub>S-Lm-SSO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>

[式中、R、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表し、Mは、カチオンを表し、Lは、二価の結合基す。mは、0もしくは1を表す。また、R、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、Lは結合して環を形成するものであってよい。]

30 ゼラチン状バインダーには、例えば、アルカリ処理ゼラチン(家畜、骨もしくは皮ゼラチン)もしくは酸処理ゼラチン(豚の皮ゼラチン)及びゼラチン誘導体、例えば、アセチル化もしくはフタル化ゼラチンが含まれる。単分散化等に有効である特開平9-166838に示されているような水分散性の酸化カチオンデンプンを用いることもできる。

【0072】本発明のハロゲン化銀乳剤の調製時(種乳剤の調製時も含む。)に、ハロゲン化銀粒子に対して吸着性を有するゼラチン以外の物質を添加してもよい。このような吸着物質としては、例えば、増感色素、カブリ防止剤または安定化剤として当業界で用いられる化合物または重金属イオンが有用である。上記吸着性物質は、特開昭62-7040号公報に具体例が記載されており、これらを用いることができる。

【0073】吸着性物質であるカブリ防止剤、安定化剤の少なくとも1種を種乳剤の調製時に添加せしめることが、乳剤のカブリを減少せしめ、かつ、経時安定性を向上せしめる点で好ましい。カブリ防止剤、安定化剤の中では、ヘテロ環メルカバト化合物及び/またはアザインデン化合物が特に好ましい。より好ましいヘテロ環メル

カブト化合物、アザインデン化合物の具体例は、特開昭63-41848号公報に詳細に記載されている。

【0074】上記ヘテロ環メルカブト化合物、アザインデン化合物の添加量は限定的ではないが、ハロゲン化銀1モル当たり好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ モル、更に好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ モルである。この量はハロゲン化銀粒子の製造条件、ハロゲン化銀粒子の平均粒径及び上記化合物の種類により適宜選択されるものである。

【0075】調製したハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子形成後に公知の方法により脱塩を行なうことができる。脱塩の方法としては、特開昭63-243936号公報、特開平1-185549号公報等に記載の凝集ゼラチン剤等を用いる方法、ゼラチンをゲル化させて行うヌーテル水洗法が用いられる。更には、多価アニオンによる無機塩類、例えば、硫化ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸）を利用した凝析法を用いてもよい。一般に、上記のようにして脱塩されたハロゲン化銀乳剤は、ゼラチン中に再分散されて乳剤が調製される。

【0076】更に、本発明のハロゲン化銀乳剤は増感色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0077】分光増感は、リサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure、以下RDと略す。）の下記に示す巻及び頁に記載の分光増感剤を用いて行うことができる。

【0078】No. 17643 (p. 23~24)

No. 18716 (p. 648~649)

No. 308119 (p. 996, IV-A, B, C, D: H, I, J項)

本発明において得られる効果は、本発明のハロゲン化銀乳剤を分光増感することによって顕著となる。特に、トリメチン及び／またはモノメチンのシアニン色素を単独であるいは他の分光増感剤と併用して用いた場合に本發

明の効果はより顕著となる。また、本発明の感光材料に用いる、本発明のハロゲン化銀乳剤ではないハロゲン化銀乳剤も、適宜所望の波長域に光学的に増感することができる。

【0079】用いることができる分光増感方法には特に制限はなく、例えば、ゼロメチン色素、モノメチン色素、ジメチン色素、トリメチン色素等のシアニン色素あるいはメロシアニン色素等のシアニン色素あるいはメロシアニン色素等の分光増感剤を単独あるいは併用して光学的に増感することができる。増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素と共に、その自身分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0080】これらの技術については、米国特許第2,688,545号明細書、同第2,912,329号明細書、同第3,397,060号明細書、同第3,615,635号明細書、同第3,628,964号明細書、英国特許第1,195,302号明細書、同第1,242,588号明細書、同第1,293,862号明細書等の各明細書、西独特許(OLS)第2,030,326号明細書、同第2,121,780号明細書、特公昭43-14030号公報等やRD176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項等にも記載されている。使用する分光増感剤は、増感すべき波長域、感度等、感光材料の目的、用途に応じて選択することができる。

【0081】本発明の感光材料を作成する際して、写真感光材料には、種々の添加剤を用いることができる。使用できる公知の写真用添加剤は、例えば、下記のRDに例示されている。表1に、関連する記載箇所を示す。

【0082】  
【表1】

30

項目	RD No. 308119	RD No. 17643	RD No. 18716
色滲り防止剤	1002頁VII-I項	25頁	650頁
色素固保安定剤	1001頁VII-J項	25頁	
増白剤	998頁V	24頁	
紫外線吸収剤	1003頁VIII-C項, XIIIC項	25~26頁	
光吸収剤	1003頁VIII	25~26頁	
光散乱剤	1003頁VIII		
フィルター染料	1003頁VIII	25~26頁	
バインダー	1003頁IX	26頁	651頁
スタチック防止剤	1006頁XIII	27頁	650頁
可塑剤	1006頁XIII	27頁	650頁
潤滑剤	1006頁XIII	27頁	650頁
活性剤・塗布助剤	1005頁XI	25~26頁	650頁
マット剤	1007頁XVI		
現像剤(感材中に含有)	1011頁XXB項		

本発明の感光材料には、種々のカプラーを使用すること 20\* [0083]

ができる。その具体例は、例えば、下記のR Dに例示さ [表2]

れている。表2に、関連ある記載箇所を示す。 \*

項目	RD No. 308119	RD No. 17643
イエローカプラー	1001頁VII-D項	25頁VII-C~G項
マゼンタカプラー	1001頁VII-D項	25頁VII-C~G項
シアンカプラー	1001頁VII-D項	25頁VII-C~G項
カラードカプラー	1002頁VII-G項	25頁VII-G項
DIR カプラー	1001頁VII-F項	25頁VII-F項
BAR カプラー	1002頁VII-F項	
その他の有用残基放出カプラー	1001頁VII-F項	
アルカリ可溶カプラー	1001頁VII-E項	

使用する添加剤は、R D 3 0 8 1 1 9 XIVに記載されている分散法などにより添加することができる。また、本発明の感光材料においては、前述のR D 1 7 6 4 3、第28頁、R D 1 8 7 1 6 6 4 7~8頁及びR D 3 0 8 1 1 9 のXVIIに記載されている支持体を使用することができます。

[0084] 本発明の感光材料には、前述のR D 3 0 8 1 1 9 VII-K項に記載されているフィルター層や中間層の補助層を設けることができる。本発明の感光材料は前述のR D 3 0 8 1 1 9 VII-K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の様々な層構成をとることができる。

[0085] 本発明の感光材料は、それを構成するハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が本発明のハロゲン化銀乳剤で形成されるが、同層に本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子以外のハロゲン化銀粒子が含有されていてもよい。この場合、好ましくは、本発明のハロ

ゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子が20重量%以上を占めるのが望しく、40重量%以上を占めるのが更に望ましい。

[0086] また、本発明の感光材料が2以上のハロゲン化銀乳剤層を有する場合、少なくとも1層が本発明のハロゲン化銀乳剤を有していればよく、他の層は、本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀以外のハロゲン化銀粒子のみからなるハロゲン化銀乳剤層であってよい。この場合、本発明のハロゲン化銀乳剤が、感光材料を構成する全ての感光性層に使用されるハロゲン化銀乳剤の10重量%以上を占めるのが好ましく、20重量%以上を占めるのが更に好ましい。

[0087] 本発明の感光材料に使用される本発明のハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀以外のハロゲン化銀乳剤において、ハロゲン化銀粒子粒子サイズ分布は如何なるものであっても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散性乳剤と称する。)を用いてもよいし、粒子サ

イズ分布の狭い乳剤（単分散性乳剤と称する。）を用いてよい。

【0088】本発明の写真感光材料は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーベーバー、カラーポジフィルム、カラー反転ベーバーに代表される種々のカラー感光材料として好ましい。また、本発明の写真感光材料は、白黒一般用、Xレイ用、赤外用、マイクロ用、銀色素漂白法用、拡散転写法用、反転用等の種々の用途にも供し得る。

【0089】本発明の感光材料は、通常用いられる公知の方法により現像処理することができる。例えば、RD 17643 第28頁～第29頁、RD 18716 第615頁及びRD 308119 XIXに記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

【0090】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0091】実施例1

《角取れ立方体A g B r 乳剤の調整（EM-1）》ゼラチン3%とアンモニア2%を含む水溶液を55°Cに保ち、3.5N硝酸銀水溶液と3.5N臭化カリウム溶液を60分間にわたり添加した。添加中のEA gを60mVに保ち、添加終了後、特開平5-72658号公報に記載の方法に従い脱塩したところ、平均球換算径0.8μmの角取れ立方体乳剤（EM-1）を得た。

【0092】《増感処方1》—ハライド組成の異なる領域を導入しない増感処方—

銀1モル相当量の乳剤EM-1を、50°Cにおいて、pAg=8.0に調整した後、ハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-6}$ モルのチオ硫酸ナトリウムを添加した。チオ硫酸ナトリウムを添加した30分後に、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルの1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを添加し、さらに、感度-カブリが最適になるように熟成した。感度-カブリが最適になる時間は、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを加えてから15分後であった。

【0093】次いで、ハロゲン化銀1モル当たり1.4gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンと31gのオセインゼラチン、0.28gのトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを加え、ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0094】得られたハロゲン化銀乳剤を、塗布銀量が $30\text{ g/m}^2$ になるように下引き済みのトリアセテートセルロース支持体上に塗布、乾燥し、試料a1を作成した。

【0095】《増感処方2》—化学増感のインターバルにハライド組成の異なる領域を導入する増感処方—

銀1モル相当量の乳剤EM-1を、50°Cにおいて、p

A g = 8.0に調整した後、ハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-6}$ モルのチオ硫酸ナトリウムを添加した。チオ硫酸ナトリウムを添加した20分後に、銀量に対して0.5モル%のNaClを添加し、ここに硝酸銀水溶液を添加し、再びpAg = 8.0に調整し、ハライド組成の異なる領域を導入した。チオ硫酸ナトリウムを加えてから30分後に、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルの1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを添加し、さらに、感度-カブリが最適になるように熟成した。感度-カブリが最適になる時間を求めたところ、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを加えてから10分後であった。

【0096】次いで、ハロゲン化銀1モル当たり1.4gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンと31gのオセインゼラチン、0.28gのトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを加え、ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0097】得られたハロゲン化銀乳剤を用いて、試料a1と同様にして試料a2を作成した。

20 《増感処方3》—ハライド組成の異なる領域を導入した後に化学増感を行わない増感処方—  
増感処方2において、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを添加しなかった以外は上記増感処方2と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製し、試料a2と同様にして試料b2を作成した。

《増感処方4》—化学増感を行わないでハライド組成の異なる領域を導入する処方—

増感処方2において、チオ硫酸ナトリウム及び1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを共に添加しなかった以外は上記増感処方2と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製し、試料a2と同様にして試料c2を作成した。

【0098】《増感処方5》—化学増感前にハライド組成の異なる領域を導入する増感処方—

銀1モル相当量の乳剤EM-1を、50°Cにおいて、pAg=8.0に調整した後、銀量に対して0.5モル%のNaClを添加し、ここに硝酸銀水溶液を添加し、再びpAg=8.0に調整し、ハライド組成の異なる領域を導入した。次いで、ハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-6}$ モルのチオ硫酸ナトリウムを加え、10分間熟成した後、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルの1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを添加し、さらに、感度-カブリが最適になるように熟成した。感度-カブリが最適になる時間を求めたところ、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを加えてから5分後であった。

【0099】次いで、ハロゲン化銀1モル当たり1.4gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンと31gのオセインゼラチン、0.28gのトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムを加え、ハロゲン化銀乳剤を調製した。

21

ムを加え、ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0100】得られたハロゲン化銀乳剤を用いて、試料a1と同様にして試料a3を得た。

【0101】また、チオ硫酸ナトリウムを加え後の熟成時間を30分とした以外は試料a3と同様にして試料a4を作成した。

【0102】《増感処方6》—化学増感後にハライド組成の異なる領域を導入する増感処方—

銀1モル相当量の乳剤EM-1を、50°Cにおいて、pAg=8.0に調整した後、ハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-6}$ モルのチオ硫酸ナトリウムを添加した。ハロゲン化銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウムを $2 \times 10^{-6}$ モル添加した。チオ硫酸ナトリウムを添加した30分後に、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルの1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアを添加し、15分熟成した。更に、銀量に対して0.5モル%のNaClを添加し、ここに硝酸銀水溶液を添加し、再びpAg=8.0に調整し、ハライド組成の異なる領域を導入した。

【0103】次いで、ハロゲン化銀1モル当たり1.4gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンと31gのオセインゼラチン、0.28gのトリイソプロビルナフタレンスルホン酸ナトリウムを加え、ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0104】得られたハロゲン化銀乳剤を用いて、試料a1と同様にして試料a5を得た。

【0105】《増感処方7》—化学増感剤添加と同時にハライド組成の異なる領域を導入する増感処方—

銀1モル相当量の乳剤EM-1を、50°Cにおいて、pAg=8.0に調整した後、ハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-6}$ モルのチオ硫酸ナトリウムを添加した。チオ硫酸ナトリウムを添加した20分後に、銀量に対して0.5モル%のNaClを添加し、ここに硝酸銀水溶液\*

22

\*とハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モルの1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアをダブルジェットで1分間にわたり添加した。その間、pAg=8.0になるようにした。その後、感度-カブリが最適になるように熟成した。感度-カブリが最適になる時間を探したところ、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオウレアの添加開始から5分後であった。

【0106】次いで、ハロゲン化銀1モル当たり1.4gの4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンと31gのオセインゼラチン、0.28gのトリイソプロビルナフタレンスルホン酸ナトリウムを加え、ハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0107】得られたハロゲン化銀乳剤を用いて、試料a1と同様にして試料a6を得た。

【0108】得られた試料a1~a6及び試料b2、c2を、青色光で1/100秒露光し、下記の表面現像液を用いて、20°C、10分の表面現像を行い、カブリ及び表面感度を求めた。

【0109】表面感度は下記式により求めた値である。

20 【0110】感度=-10gE

但し、Eはカブリ+0.1の濃度を与える露光量である。

【0111】得られたカブリ及び感度を、試料a1のカブリ及び感度を100とした相対値で表3に示す。

【0112】(表面現像液)

メトール	2.5g
L-アスコルビン酸	10g
メタホウ酸ナトリウム(4水塩)	35g
NaCl	0.5g

30 水を加えて1リットルとする。

【0113】

【表3】

試料	表面感度	かぶり	備考
a1	100	100	比較例
a2	150	90	本発明
b2	90	100	比較例
c2	20	90	比較例
a3	80	150	比較例
a4	110	100	比較例
a5	50	180	比較例
a6	160	100	本発明

【0114】表3に示すように、化学増感の途中でハライド組成の異なる領域を導入する操作を行った本発明のハロゲン化銀乳剤は、感度、カブリが改善されている。

【0115】実施例2

《種乳剤T-1の調製》特開昭62-160128号公報に記載の攪拌装置を用い、30°Cで、激しく攪拌した

A-1液にE-1液を添加し、その後B-1液とC-1液とをダブルジェット法により各々279mLを1分間定速で添加し、ハロゲン化銀核の生成を行った。

【0116】その後、D-1液を添加し、31分かけて温度を60°Cに上げ、更にG-1液を添加し、H-1液50でpHを9.3に調整し、6.5分間熟成を行った。そ

23

の後、F-1液でpHを5.8に調整し、残りのB-1液とC-1液とをダブルジェット法により37分で加速添加し、直ちに常法にて脱塩を行い、種乳剤T-1を得た。この種乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、互い\*

(A-1液)	
オセインゼラチン	38.0 g
臭化カリウム	11.7 g
水で	34.0 L
(B-1液)	
硝酸銀	810.0 g
水で	3815 mL

【0118】

(C-1液)	
臭化カリウム	567.3 g
水で	3815 mL
(D-1液)	
オセインゼラチン	163.4 g
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{n..}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	
(m+n=9, 77) の10%エタノール溶液	5.5 mL
水で	3961 mL

【0119】

(E-1液)	
硝酸(10%)	91.1 mL
(F-1液)	
5.6%酢酸水溶液	必要量
(G-1液)	
アンモニア水(28%)	105.7 mL
(H-1液)	
水酸化カリウム水溶液(10%)	必要量

【0120】《平板状粒子乳剤EM-2の調製》反応容器内にA-2液を添加し、75°Cにて激しく攪拌しながら、I-2液を添加した後、B-2液、C-2液、D-2液を表4に示した組み合わせで用い、同時混合法によって添加し、種結晶を成長させ、EM-2を調製した。

【0121】ここで、B-2液、C-2液、D-2液の添加速度は、臨界成長速度を考慮し、添加時間に対して閾数様に変化させ、成長している種粒子以外の小粒子の発生や、成長粒子間のオストワルド熟成による粒径分布の劣化が起らないようにした。

【0122】結晶成長は、先ず第1添加を反応容器内の溶液温度を75°C、pAgを8.9、pHを5.8にコントロールして行った。第1添加ではB-2液の6.5.8%を添加した。その後、J-2液を添加し、30分間で反応容器内の溶液温度を40°Cに下げ、pAgを1.0.3に調整し、H-2液を2分間定速で全量を添加し、直ちに第2添加を行った。第2添加は反応容器内の※

(A-2液)	
オセインゼラチン	519.9 g
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{n..}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	
(m+n=9, 77) の10%エタノール溶液	4.5 mL

24

\* 平行な2枚の双晶面をもつECD=0.72 μm、COV=16%の単分散平板乳剤であった。

【0117】

30※ 溶液温度を40°C、pAgを10.3、pHを5.0にコントロールして行い、B-2液の残りをすべて添加した。pAg及びpHのコントロールはE-2液、F-2液、K-2液を添加して行った。なお、第1添加及び第2添加において、添加時間に対する添加銀量は表4に示すとおりであった。

【0123】粒子形成後に、特開平5-72658号公報に記載の方法に従い脱塩処理を行い、その後ゼラチンを加えて分散し、40°Cにおいて、pAg 8.06、pH 5.8の乳剤を得た。

40 【0124】この乳剤中のハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡にて観察したところ、ECD(投影面積円換算粒径)が1.50 μm、粒径分布が14%、平均アスペクト比が7.0の六角平板状単分散ハロゲン化銀粒子であった。

【0125】

25

種乳剤T-1	5. 3モル相当
水で	18. 0L

【0126】

(B-2液)	
3. 5N硝酸銀水溶液	2787mL

(C-2液)	
臭化カリウム	1020g
沃化カリウム	29. 1g
水で	2500mL

【0127】

(D-2液)	
臭化カリウム	618. 5g
沃化カリウム	8. 7g
水で	1500mL

【0128】

(E-2液)	
臭化カリウム	208. 3g
水で	1000mL
(F-2液)	
56%酢酸水溶液	必要量

【0129】

(G-2液)	
臭化カリウム	624. 8g
水で	1500mL

【0130】

(H-2液)	
3. 0重量%のゼラチンと沃化銀微粒子 (ECD=0. 05μm) から成る微 粒子乳剤	0. 672モル相当

上記の微粒子乳剤は、0. 254モルの沃化カリウムを \* 成した微粒子乳剤である。なお、微粒子形成中、温度を含む5. 0%のゼラチン溶液994. 2mLに10. 59 30 40°Cに制御したが、pH、EA gは制御しなかった。  
モルの硝酸銀と10. 59モルの沃化カリウムを含む水 【0131】  
溶液各々309. 2mLを35分間かけて等速添加して形\*

(I-2液)	
二酸化チオ尿素をハロゲン化銀1モル当たり $1. 4 \times 10^{-6}$ モル含む水溶液	10mL

(J-2液)	
エチルチオスルホン酸ナトリウムをハロゲン化銀1モル当たり $2. 3 \times 10^{-5}$ モル含む水溶液	100mL

(K-2液)	
10%水酸化カリウム水溶液	必要量

【0132】

【表4】

添加区分	添加溶液	添加時間 (min)	添加銀量 (%)	沃化銀含有率 (mol %)
第1添加	B-2 C-2	0.00	0.0	2.0
		5.28	11.7	2.0
		8.68	21.2	2.0
		12.65	34.8	2.0
		15.81	47.3	2.0
		19.85	65.8	2.0
第2添加	B-2 D-2	0.00	65.8	1.0
		6.23	73.8	1.0
		12.62	82.5	1.0
		18.67	91.1	1.0
		24.42	100.0	1.0

【0133】《化学増感工程》上記乳剤EM-2に、以下のようにして化学増感を施した。

【0134】添加した化合物の量(ハロゲン化銀1モル\*

増感色素(SD-6、SD-7)

アデニン

チオシアノ酸アンモニウム

塩化金酸

チオ硫酸ナトリウム

トリフェニルホスフィンセレナード

PMT(化学熟成終了時に安定剤として添加)

TAI(化学熟成終了時に安定剤として添加)

第9層処方記載量

10mg

145mg

10<sup>-4</sup>モル

10<sup>-4</sup>モル

2mg

10mg

100mg

【0136】なお、増感色素は、増感色素の所定量を予め27°Cに調温した水に加え、高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30~120分間にわたって攪拌することによって得た固体微粒子状分散物を使用した。

【0137】(増感処方1)(本発明)

55°Cに調整したEM-2に、チオシアノ酸アンモニウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムを添加した。2分後にKBrをAgに対するモル比で4%、NaClをAgに対するモル比で1%添加し、続いてAgNO<sub>3</sub>を添加し、EAgが120mVになるようにしてハライド組成の異なる領域を導入した。ここで、化学増感制御用及び分光増感用に増感色素を添加し、色素吸着を行った。その後20分後にアデニンとトリフェニルホスフィンセレナイトを添加し、感度-カブリが最適になるように熟成し、Se増感を施した。感度-カブリが最適になる時間は、約60分であった。

【0138】その後、PMTとTAIを添加し、ハロゲン化銀乳剤を調製した。増感後に粒子の塩化銀含有率を、元素分析装置を有する透過型電子顕微鏡を用い、低温で測定したところ、粒子にバンド状のCIを含有する部分ができていることが確認された。

【0139】(増感処方2)(本発明)

\*当り)を以下に示す。

【0135】

30 増感処方1において、ハライド組成の異なる領域の導入を最初に行い、次に、アデニンを添加するようにした以外は、増感処方1と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。感度-カブリが最適となるSe増感開始後、約100分であった。

【0140】(増感処方3)(本発明)

増感処方2において、ハライド組成の異なる領域の導入を行わずに、EAgを120mVに調整した以外は、増感処方2と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0141】(増感処方4)(比較例)

40 増感処方3において、EAgを120mVに調整し、アデニンを添加した後に、増感色素の添加を行い、その後に、チオシアノ酸アンモニウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムの添加、トリフェニルホスフィンセレナイトの添加を行った以外は、増感処方3と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0142】感度-カブリが最適となる時間は約40分であった。

【0143】(増感処方5)(比較例)

増感処方4において、増感色素の添加を、Se増感剤を添加した10分後に行うようにした以外は増感処方4と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。

50 【0144】(増感処方6)(比較例)

増感処方4において、KBrをAgに対するモル比で4%、NaClをAgに対するモル比で1%添加し、続いてAgNO<sub>3</sub>を添加し、EAgが120mVになるようにして行うハライド組成の異なる領域の導入を、Se増感剤を添加した5分後行った以外は、増感処方4と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0145】増感後に粒子の塩化銀含有率を元素分析装置を有する透過型電子顕微鏡を用い、低温で測定したところ、粒子頂点付近にエビタキシャル状のCl<sup>-</sup>を含有する部分ができていることが確認された。

【0146】(増感処方7) (本発明)

増感処方1において、ハライド組成の異なる領域の導入を、増感色素を添加した後に行うようにした以外は、増感処方1と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0147】増感後に粒子の塩化銀含有率を元素分析装置を有する透過型電子顕微鏡を用い、低温で測定したと\*

#### 第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.16
紫外線吸収剤(UV-1)	0.20
高沸点有機溶媒(Oi1-1)	0.16
ゼラチン	1.23

#### 第2層：中間層

化合物(SC-1)	0.15
高沸点有機溶媒(Oi1-2)	0.17
ゼラチン	1.27

【0151】

#### 第3層：低感度赤感性層

沃臭化銀乳剤(ECD=0.38μm、沃化銀含有率8.0モル%)	0.50
沃臭化銀乳剤(ECD=0.27μm、沃化銀含有率2.0モル%)	0.21
増感色素(SD-1)	2.8×10 <sup>-4</sup>
増感色素(SD-2)	1.9×10 <sup>-4</sup>
増感色素(SD-3)	1.9×10 <sup>-3</sup>
増感色素(SD-4)	1.0×10 <sup>-4</sup>
シアノカブラー(C-1)	0.48
シアノカブラー(C-2)	0.14
カラードシアノカブラー(CC-1)	0.021
DIR化合物(D-1)	0.020
高沸点有機溶媒(Oi1-2)	0.53
ゼラチン	1.30

【0152】

#### 第4層：中感度赤感性層

沃臭化銀乳剤(ECD=0.52μm、沃化銀含有率8.0モル%)	0.62
沃臭化銀乳剤(ECD=0.38μm、沃化銀含有率8.0モル%)	0.27
増感色素(SD-1)	2.3×10 <sup>-4</sup>
増感色素(SD-2)	1.2×10 <sup>-4</sup>
増感色素(SD-3)	1.6×10 <sup>-3</sup>

\* ころ、粒子頂点付近にエビタキシャル状のCL含有部ができていることが確認された。

【0148】(増感処方8) (比較例)

増感処方7において、チオシアン酸アンモニウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムの添加を、増感色素の添加、ハライド組成の異なる領域の導入を行った後に行った以外は、増感処方7と同様にしてハロゲン化銀乳剤を調製した。

【0149】《ハロゲン化銀カラー感光材料の作成》下

10 塗りを施したトリアセチルセルロースフィルム支持体上に、以下に示す組成の各層を支持体側から順次形成し、多層カラー感光材料試料11～18を作成した。なお、添加量は特に記載のない限り1m<sup>2</sup>当たりのグラム数を示す。また、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示し、増感色素は銀1モル当たりのモル数で示した。

【0150】

31	32
増感色素 (SD-4)	$1 \cdot 2 \times 10^{-4}$
シアノカブラー (C-1)	0.15
シアノカブラー (C-2)	0.18
カラードシアノカブラー (CC-1)	0.030
D I R 化合物 (D-1)	0.013
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 1)	0.30
ゼラチン	0.93

[0153]

## 第5層：高感度赤感性層

沃臭化銀乳剤 (ECD = 1.0 μm、沃化銀含有率 8.0 モル%)	1.27
増感色素 (SD-1)	$1 \cdot 3 \times 10^{-4}$
増感色素 (SD-2)	$1 \cdot 3 \times 10^{-4}$
増感色素 (SD-3)	$1 \cdot 6 \times 10^{-4}$
シアノカブラー (C-2)	0.12
カラードシアノカブラー (CC-1)	0.013
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 1)	0.14
ゼラチン	0.91

## 第6層：中間層

化合物 (SC-1)	0.09
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.11
ゼラチン	0.80

[0154]

## 第7層：低感度緑感性層

沃臭化銀乳剤 (ECD = 0.38 μm、沃化銀含有率 8.0 モル%)	0.61
沃臭化銀乳剤 (ECD = 0.27 μm、沃化銀含有率 2.0 モル%)	0.20
増感色素 (SD-4)	$7 \cdot 4 \times 10^{-5}$
増感色素 (SD-5)	$6 \cdot 6 \times 10^{-4}$
マゼンタカブラー (M-1)	0.18
マゼンタカブラー (M-2)	0.44
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.75
ゼラチン	1.95

## 第8層：中感度緑感性層

沃臭化銀乳剤 (ECD = 0.59 μm、沃化銀含有率 8.0 モル%)	0.87
増感色素 (SD-6)	$2 \cdot 4 \times 10^{-4}$
増感色素 (SD-7)	$2 \cdot 4 \times 10^{-4}$
マゼンタカブラー (M-1)	0.058
マゼンタカブラー (M-2)	0.13
D I R 化合物 (D-2)	0.025
D I R 化合物 (D-3)	0.025
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.50
ゼラチン	1.00

[0155]

## 第9層：高感度緑感性層

表5に示す化学増感処方をしたEM-2	1.27
増感色素 (SD-6)	$1 \cdot 4 \times 10^{-4}$
増感色素 (SD-7)	$1 \cdot 4 \times 10^{-4}$

33

マゼンタカブラー (M-2)	0.084
マゼンタカブラー (M-3)	0.064
カラードマゼンタカブラー (CM-1)	0.012
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 1)	0.27
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.012
ゼラチン	1.00

[0156]

## 第10層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	0.08
色汚染防止剤 (SC-2)	0.15
ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.20
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.19
ゼラチン	1.10

## 第11層：中間層

ホルマリンスカベンジャー (HS-1)	0.20
ゼラチン	0.60

## 第12層：低感度青感性層

沃奥化銀乳剤 (ECD = 0.38 μm、沃化銀含有率 8.0 モル%)	0.22
沃奥化銀乳剤 (ECD = 0.27 μm、沃化銀含有率 2.0 モル%)	0.10
増感色素 (SD-8)	4.9 × 10⁻⁴
イエローカブラー (Y-1)	0.75
D I R 化合物 (D-1)	0.01
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.30
ゼラチン	1.20

## 第13層：中感度青感性層

沃奥化銀乳剤 (ECD = 0.59 μm、沃化銀含有率 8.0 モル%)	0.90
増感色素 (SD-8)	3.2 × 10⁻⁴
増感色素 (SD-9)	3.2 × 10⁻⁴
イエローカブラー (Y-1)	0.15
D I R 化合物 (D-1)	0.010
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.046
ゼラチン	0.47

[0157]

## 第14層：高感度青感性層

沃奥化銀乳剤 (ECD = 1.00 μm、沃化銀含有率 8.0 モル%)	0.85
増感色素 (SD-8)	3.2 × 10⁻⁴
増感色素 (SD-9)	3.2 × 10⁻⁴
イエローカブラー (Y-1)	0.11
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 2)	0.046
ゼラチン	0.47

## 第15層：第1保護層

沃奥化銀乳剤 (ECD = 0.08 μm、沃化銀乳含有率 1.0 モル%)	0.40
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.065
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.10
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 1)	0.07

35	36
高沸点有機溶媒 (O i 1 - 3)	0. 07
ホルマリンスカベンジャー (H S - 1)	0. 40
ゼラチン	1. 31

【0158】

## 第16層：第2保護層

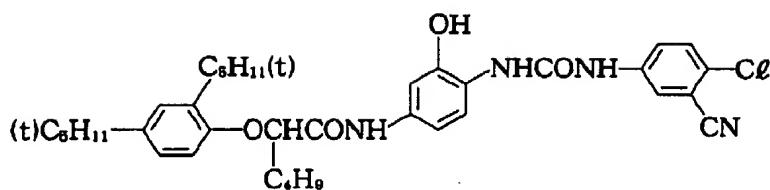
アルカリ可溶性マット剤PM-1 (ECD = 2 μm)	0. 15
ポリメチルメタクリレート (ECD = 0. 08 μm)	0. 04
滑り剤 (WAX-1)	0. 04
ゼラチン	0. 55

【0159】なお、上記の他に、塗布助剤S u - 1、分散助剤S u - 2、粘度調整剤V - 1、硬膜剤H - 1、H - 2、安定剤S T - 1、カブリ防止剤A F - 1、A F - 2及び防腐剤D I - 1を添加した。D I - 1の添加量は9. 4 mg/m<sup>2</sup>とした。

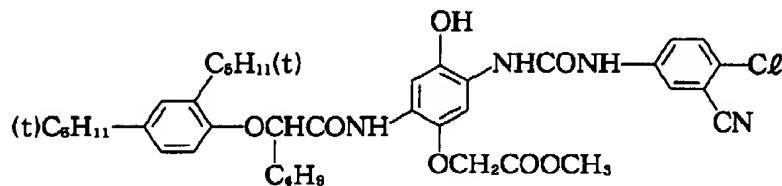
【0160】上記試料に用いた化合物の構造を以下に示す。

【0161】  
【化1】

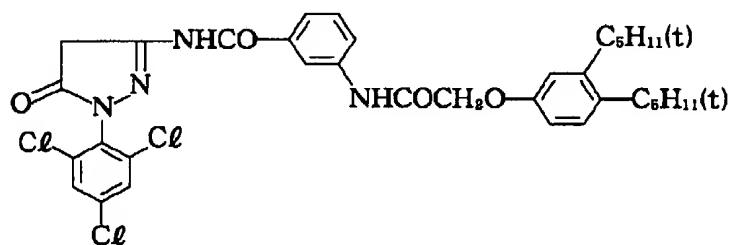
C - 1



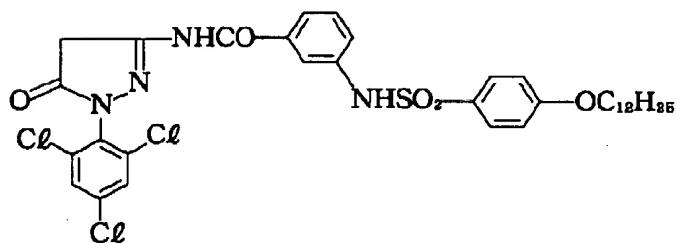
C - 2



M - 1



M - 2



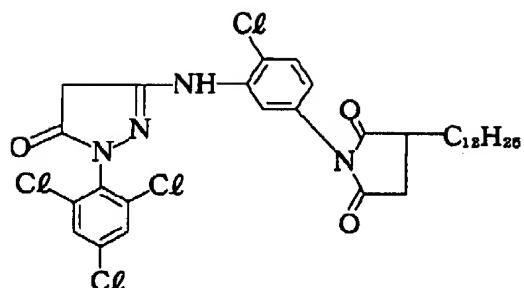
[0162]

【化2】

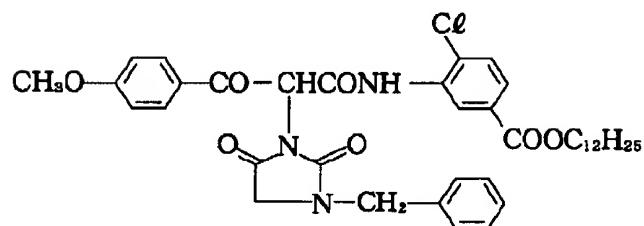
(21)

39

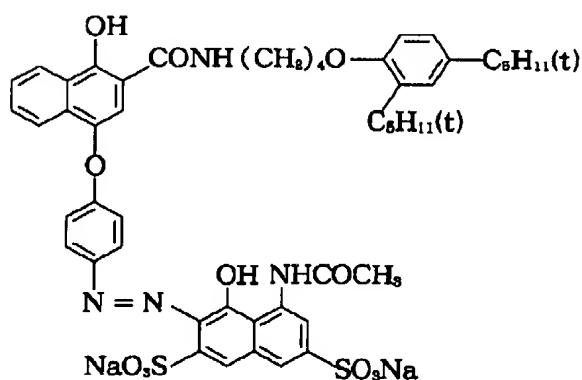
M - 3



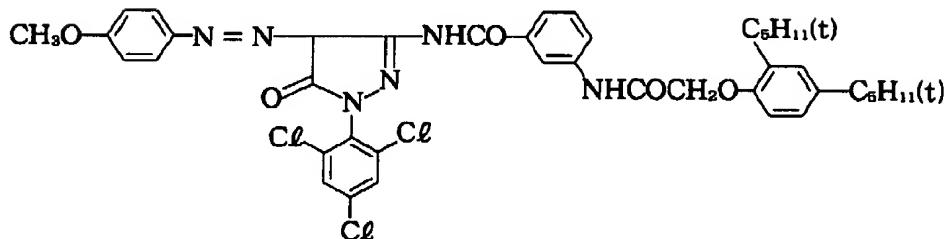
Y - 1



CC - 1



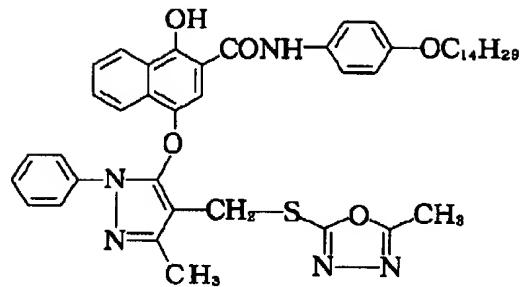
CM - 1



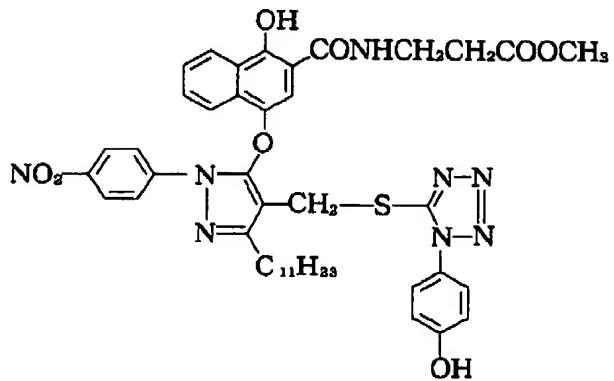
[0163]

【化3】

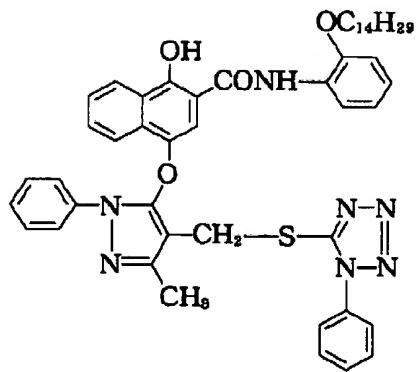
<sup>41</sup>  
D - 1



D - 2



D - 3



〔0164〕

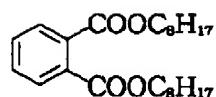
〔化4〕

42

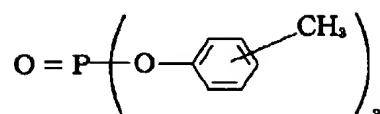
(23)

特開平11-352619

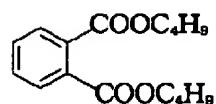
<sup>43</sup>  
Oil - 1



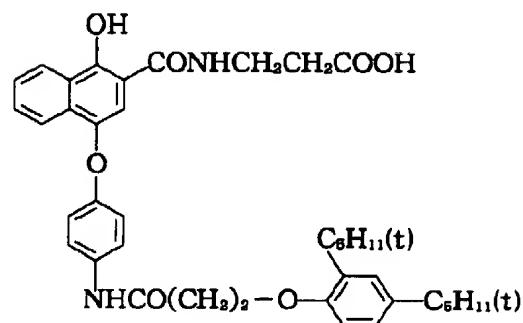
Oil - 2



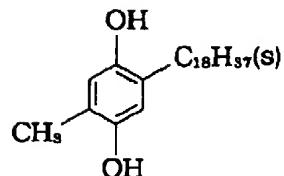
Oil - 3



SC - 1



SC - 2



[0165]

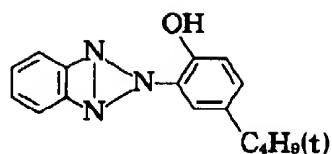
〔化5〕

(24)

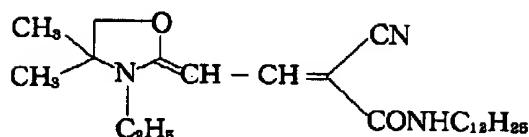
特開平11-352619

45  
UV - 1

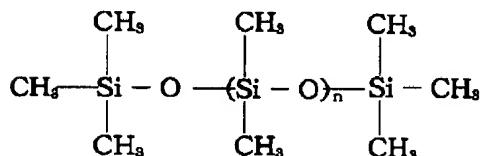
46



UV - 2

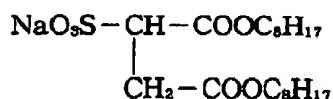


WAX - 1

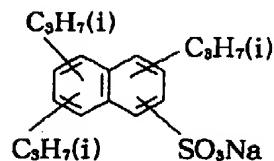


重量平均分子量 MW : 3,000

Su - 1



Su - 2



[0166]

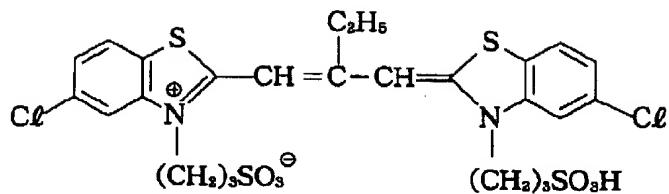
[化6]

(25)

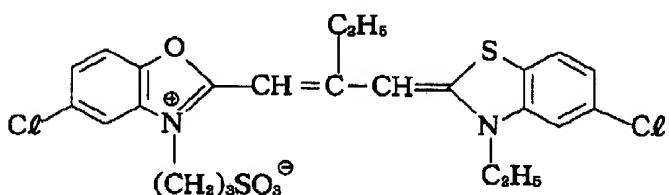
特開平11-352619

47  
SD - 1

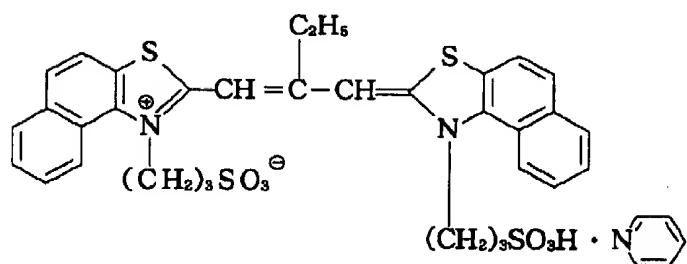
48



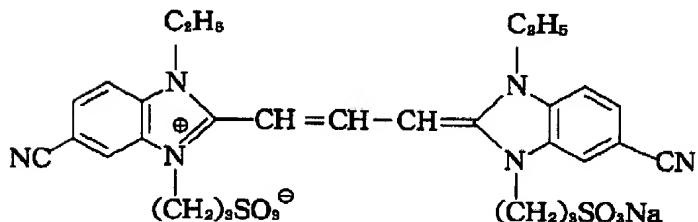
SD - 2



SD - 3



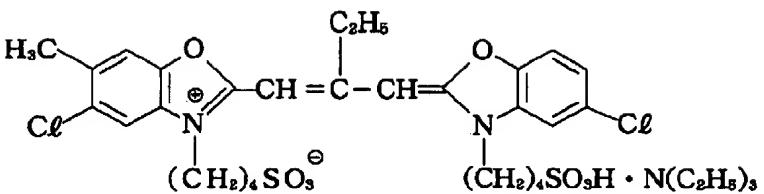
SD - 4



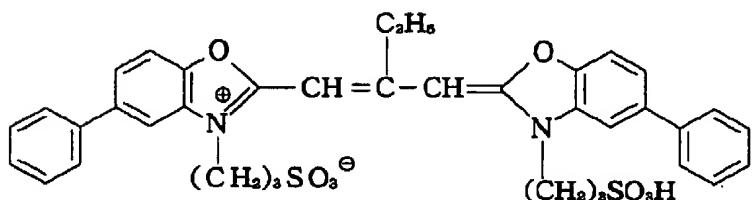
[0167]

[化7]

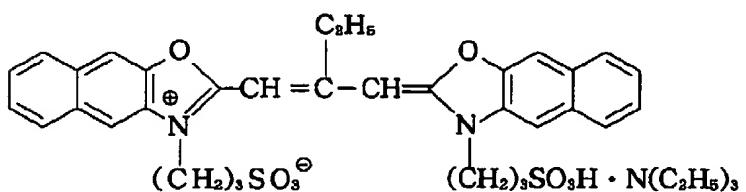
SD - 5



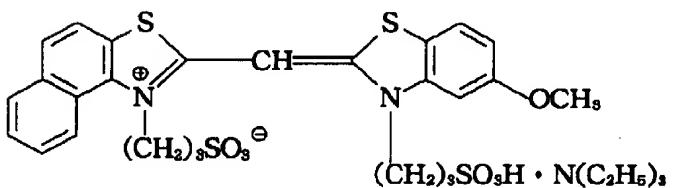
SD - 6



SD - 7



SD - 8



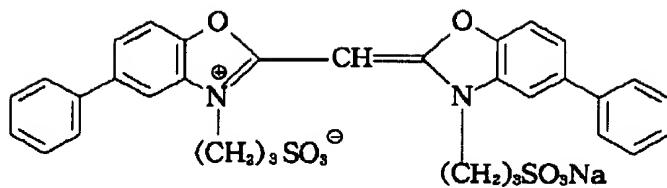
(27)

特開平11-352619

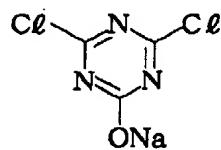
52

51

SD-9



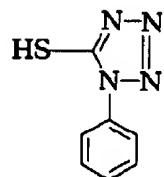
H-1



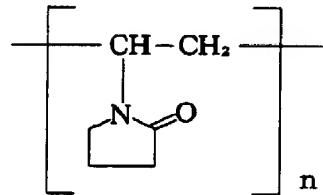
H-2



AF-1

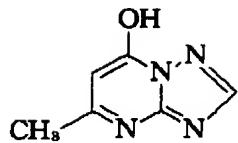


AF-2



n : 重合度 1000

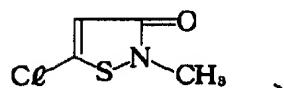
St-1



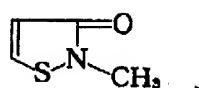
【0169】

【化9】

53  
DI-1 (下記3成分の混合物)



(成分A)



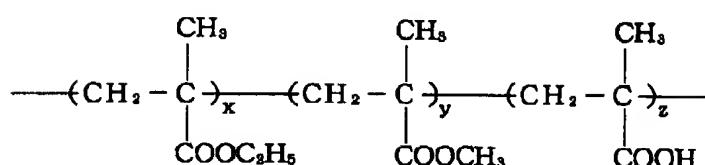
(成分B)



(成分C)

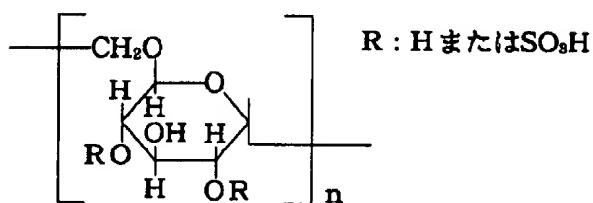
成分A : 成分B : 成分C = 50 : 46 : 4 (モル比)

## PM-1

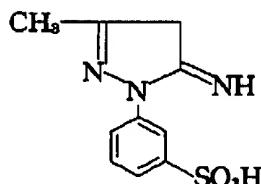


$$x : y : z = 2 : 3 : 4$$

## V-1



## HS-1



【0170】得られた試料11～18を白色光でセンシンメトリー用露光を与えた後、40°C、80%RH下で7日間保存し、下記の処理工程で処理し、緑色光で濃度を測定し、感度及び緑濃度カブリを評価した。

【0171】感度は、カブリ+0.1の濃度を与える露光量(E)から下記式により求めた。

【0172】感度= -10gE

得られた結果を、カブリは、白色光でセンシンメトリー用露光を与えた後、直ちに、下記の処理工程で処理した試料No.15の試料で得られたカブリを100とする相対値で、また、感度は、白色光でセンシンメトリー用

40 露光を与えた後、直ちに、下記の処理工程で処理した試料No.11の試料で得られた感度を100とする相対値で表5に示した。

【0173】処理工程 (38°C)

処理工程	処理時間
発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
50 安定化	1分30秒

乾燥

\*記の通りである。

【0174】処理工程において使用した処理液組成は下\*

(発色現像)

〔発色現像液処方〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル)アニ リン塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・三ナトリウム(一水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1リットルとし、pH=10.0に調整する。

【0175】

〔漂白液処方〕

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10.0g

水を加えて1リットルとし、アンモニアを用いてpH4.4に調整する。

【0176】

〔定着液処方〕

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1リットルとし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。

【0177】

〔安定液処方〕

ホルマリン(37%水溶液)	1.5ml
コニダックス(コニカ[株]製)	7.5ml

水を加えて1リットルとする。

【0178】

※※【表5】

試料No.	増感処方	感度	カブリ	備考
11	処方1	170	100	本発明
12	処方2	150	80	本発明
13	処方3	140	80	本発明
14	処方4	100	150	比較例
15	処方5	80	100	比較例
16	処方6	90	150	比較例
17	処方7	160	100	本発明
18	処方8	90	130	比較例

表5から明らかな如く、本発明の試料No.11～No.13は、比較に対して感度、カブリとともに優れた性能が得られた。

【0179】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀乳剤は、高感度かつ低カブリであり、感度が高くかつ低カブリであるハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。